

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

8439920

Basic Patent (No,Kind,Date): EP 295125 A2 19881214 <No. of Patents: 009>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
DE 3882818	C0	19930909	EP 88305324	A	19880610	
DE 3882818	T2	19931223	EP 88305324	A	19880610	
EP 295125	A2	19881214	EP 88305324	A	19880610	(BASIC)
EP 295125	A3	19900704	EP 88305324	A	19880610	
EP 295125	B1	19930804	EP 88305324	A	19880610	
JP 1009964	A2	19890113	JP 88143415	A	19880610	
JP 2596589	B2	19970402	JP 88143415	A	19880610	
US 4806443	A	19890221	US 61248	A	19870610	
US 5028687	A	19910702	US 554939	A	19900712	

Priority Data (No,Kind,Date):

US 61248 A 19870610  
US 276493 B1 19881123  
US 61248 A3 19870610

PATENT FAMILY:

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3882818 C0 19930909

POLYARYLAMIN-VERBINDUNGEN. (German)

Patent Assignee: XEROX CORP (US)

Author (Inventor): LIMBURG WILLIAM W (US); RENFER DALE S (US); YANUS  
JOHN F (US); SPIEWAK JOHN W (US)

Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610

Applic (No,Kind,Date): EP 88305324 A 19880610

IPC: \* C08G-063/68; G03G-005/10; G03G-005/07; G03G-005/14; G03G-005/05

CA Abstract No: \* 111(04)031292M

Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538

Language of Document: German

Patent (No,Kind,Date): DE 3882818 T2 19931223

POLYARYLAMIN-VERBINDUNGEN. (German)

Patent Assignee: XEROX CORP (US)

Author (Inventor): LIMBURG WILLIAM W (US); RENFER DALE S (US); YANUS  
JOHN F (US); SPIEWAK JOHN W (US)

Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610

Applic (No,Kind,Date): EP 88305324 A 19880610

IPC: \* C08G-063/68; G03G-005/10; G03G-005/07; G03G-005/14; G03G-005/05

CA Abstract No: \* 111(04)031292M

Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538

Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

DE 3882818 P 19930909 DE REF CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT)

DE 3882818 P 19931223 DE 8373 EP 295125 P 19930909  
TRANSLATION OF PATENT  
DOCUMENT OF EUROPEAN PATENT WAS RECEIVED AND  
HAS BEEN PUBLISHED (UEBERSETZUNG DER  
PATENTSCHRIFT DES EUROPAEISCHEN PATENTES IST  
EINGEGANGEN UND VEROEFFENTLICHT WORDEN)

DE 3882818 P 19940901 DE 8364 NO OPPOSITION DURING TERM OF  
OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE

DASS EINSPRUCH ERHOHEN WURDE)

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Patent (No,Kind,Date): EP 295125 A2 19881214  
 POLYARYLAMINE COMPOUNDS (English; French; German)  
 Patent Assignee: XEROX CORP (US)  
 Author (Inventor): LIMBURG WILLIAM W; RENFER DALE S; YANUS JOHN F;  
 SPIEWAK JOHN W  
 Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
 Applic (No,Kind,Date): EP 88305324 A 19880610  
 Designated States: (National) DE; FR; GB  
 IPC: \* C08G-063/62; G03G-005/10; G03G-005/07; G03G-005/14; G03G-005/05  
 CA Abstract No: ; 111(04)031292M  
 Derwent WPI Acc No: ; C 88-355538  
 Language of Document: English  
 Patent (No,Kind,Date): EP 295125 A3 19900704  
 POLYARYLAMINE COMPOUNDS (English; French; German)  
 Patent Assignee: XEROX CORP (US)  
 Author (Inventor): LIMBURG WILLIAM W; RENFER DALE S; YANUS JOHN F;  
 SPIEWAK JOHN W  
 Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
 Applic (No,Kind,Date): EP 88305324 A 19880610  
 Designated States: (National) DE; FR; GB  
 IPC: \* C08G-063/68; G03G-005/10; G03G-005/07; G03G-005/14; G03G-005/05  
 CA Abstract No: \* 111(04)031292M  
 Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538  
 Language of Document: English  
 Patent (No,Kind,Date): EP 295125 B1 19930804  
 POLYARYLAMINE COMPOUNDS (English; French; German)  
 Patent Assignee: XEROX CORP (US)  
 Author (Inventor): LIMBURG WILLIAM W (US); RENFER DALE S (US); YANUS  
 JOHN F (US); SPIEWAK JOHN W (US)  
 Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
 Applic (No,Kind,Date): EP 88305324 A 19880610  
 Designated States: (National) DE; FR; GB  
 IPC: \* C08G-063/68; G03G-005/10; G03G-005/07; G03G-005/14; G03G-005/05  
 CA Abstract No: \* 111(04)031292M  
 Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538  
 Language of Document: English

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):  
 EP 295125 P 19870610 EP AA PRIORITY (PATENT  
 APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))  
 US 61248 A 19870610  
 EP 295125 P 19880610 EP AE EP-APPLICATION  
 (EUROPAEISCHE ANMELDUNG)  
 EP 88305324 A 19880610  
 EP 295125 P 19881214 EP AK DESIGNATED CONTRACTING  
 STATES IN AN APPLICATION WITHOUT SEARCH  
 REPORT (IN EINER ANMELDUNG OHNE  
 RECHERCHENBERICHT BENANNTE VERTRAGSSTAATEN)  
 DE FR GB  
 EP 295125 P 19881214 EP A2 PUBLICATION OF APPLICATION  
 WITHOUT SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER  
 ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT)

EP 295125	P	19900606	EP RHK1	MAIN CLASSIFICATION (CORRECTION) (HAUPTKLASSIFIKATION (KORR.))
			C08G 63/68	
EP 295125	P	19900704	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES IN A SEARCH REPORT (IN EINEM RECHERCHENBERICHT BENANNT VERTRAGSSTAATEN)
			DE FR GB	
EP 295125	P	19900704	EP A3	SEPARATE PUBLICATION OF THE SEARCH REPORT (ART. 93) (GESONDERTE VEROEFFENTLICHUNG DES RECHERCHENBERICHTS (ART. 93))
EP 295125	P	19910220	EP 17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT) 901219
EP 295125	P	19921119	EP 17Q	FIRST EXAMINATION REPORT (ERSTER PRUEFUNGSBESCHEID) 921006
EP 295125	P	19930804	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION (IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNT VERTRAGSSTAATEN)
			DE FR GB	
EP 295125	P	19930804	EP B1	PATENT SPECIFICATION (PATENTSCHRIFT)
EP 295125	P	19930909	EP REF	CORRESPONDS TO: (ENTSPRICHT)
			DE 3882818	P 19930909
EP 295125	P	19930910	EP ET	FR: TRANSLATION FILED (FR: TRADUCTION A ETE REMISE)
EP 295125	P	19940727	EP 26N	NO OPPOSITION FILED (KEIN EINSPRUCH EINGELEGT)
EP 295125	P	20020101	GB IF02/REG	EUROPEAN PATENT IN FORCE AS OF 2002-01-01

#### JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 1009964 A2 19890113  
 POLYARYLAMINE COMPOUND (English)  
 Patent Assignee: XEROX CORP  
 Author (Inventor): JIYON EFU YANUSU; JIYON DABURIYUU SUPIIWAAKU; DEIRU  
 ESU RENFUAA; UIRIAMU DABURIYUU RINBAAGU  
 Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
 Applic (No,Kind,Date): JP 88143415 A 19880610  
 IPC: \* C07C-093/26; C07C-149/42; C07D-209/88; C08G-063/62  
 Language of Document: Japanese  
 Patent (No,Kind,Date): JP 2596589 B2 19970402  
 Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
 Applic (No,Kind,Date): JP 88143415 A 19880610  
 IPC: \* C07C-219/34; C07C-217/34; C07C-323/37; C07D-209/86; C07D-209/88  
 ; C08G-064/12; C08G-065/40; C08G-073/00; G03G-005/07  
 CA Abstract No: \* 111(04)031292M  
 Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538  
 Language of Document: Japanese

#### UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4806443 A 19890221

POLYARYLAMINE COMPOUNDS AND SYSTEMS UTILIZING POLYARYLAMINE COMPOUNDS  
(English)

Patent Assignee: XEROX CORP (US)  
Author (Inventor): YANUS JOHN F (US); SPIEWAK JOHN W (US); RENFER  
DALE S (US); LIMBURG WILLIAM W (US)  
Priority (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
Applic (No,Kind,Date): US 61248 A 19870610  
National Class: \* 430056000; 430059000; 430066000; 430096000  
IPC: \* G03G-005/087; G03G-005/14  
Language of Document: English  
Patent (No,Kind,Date): US 5028687 A 19910702  
ARYLAMINE CARBONATE POLYMER (English)  
Patent Assignee: XEROX CORP (US)  
Author (Inventor): YANUS JOHN F (US); SPIEWAK JOHN W (US); RENFER  
DALE S (US); LIMBURG WILLIAM W (US)  
Priority (No,Kind,Date): US 276493 B1 19881123; US 61248 A3  
19870610  
Applic (No,Kind,Date): US 554939 A 19900712  
Addnl Info: 4806443 Patented  
National Class: \* 528203000; 528196000; 528201000; 528204000  
IPC: \* C08G-064/12  
CA Abstract No: \* 111(04)031292M  
Derwent WPI Acc No: \* C 88-355538  
Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4806443	P	19870610	US AE	APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA (PATENT))
		US 61248	A	19870610
US 4806443	P	19870918	US AS02	ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST XEROX CORPORATION, STAMFORD, CT. A CORP. OF NEW YORK ; YANUS, JOHN F. : 19870908; SPIEWAK, JOHN W. : 19870908; RENFER, DALE S. : 19870908; LIMBURG, WILLIAM W. : 19870908
US 4806443	P	19890221	US A	PATENT
US 5028687	P	19870610	US AA	PRIORITY
		US 61248	A3	19870610
US 5028687	P	19881123	US AA	PRIORITY
		US 276493	B1	19881123
US 5028687	P	19900712	US AE	APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA (PATENT))
		US 554939	A	19900712
US 5028687	P	19910702	US A	PATENT

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9964

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)1月13日

C 07 C 93/26

149/42

C 07 D 209/88

7457-4H

C-7188-4H

7306-4C※

審査請求 未請求 請求項の数 1. (全16頁)

⑭ 発明の名称 ポリアリールアミン化合物

⑮ 特 願 昭63-143415

⑯ 出 願 昭63(1988)6月10日

優先権主張 ⑰ 1987年6月10日 ⑱ 米国(US) ⑲ 061248

⑳ 発 明 者 ジョン エフ ヤヌス アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター  
リトル バードフィールド ロード 924㉑ 発 明 者 ジョン ダブリュー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター  
スピーワーク サフロン レーン 773㉒ 発 明 者 デイル エス レンフ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター  
アー カントリー マナー ウエイ 192㉓ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチェスター  
ーション ゼロックス スクエア (番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外4名

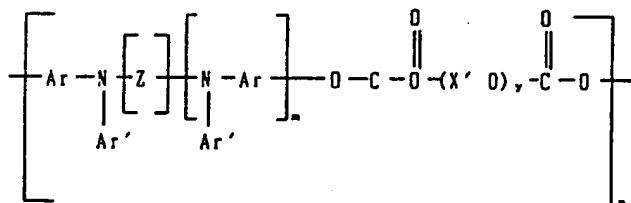
最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 ポリアリールアミン化合物

2. 特許請求の範囲

式:



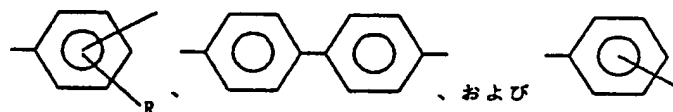
(式中、nは約5～約5,000であり、mは0又は1であり、yは1、2又は3であり、Zは

および  $-\text{Ar}-(\text{X})_n-\text{Ar}-$ 

からなる群より選ばれ、

nは0または1であり、

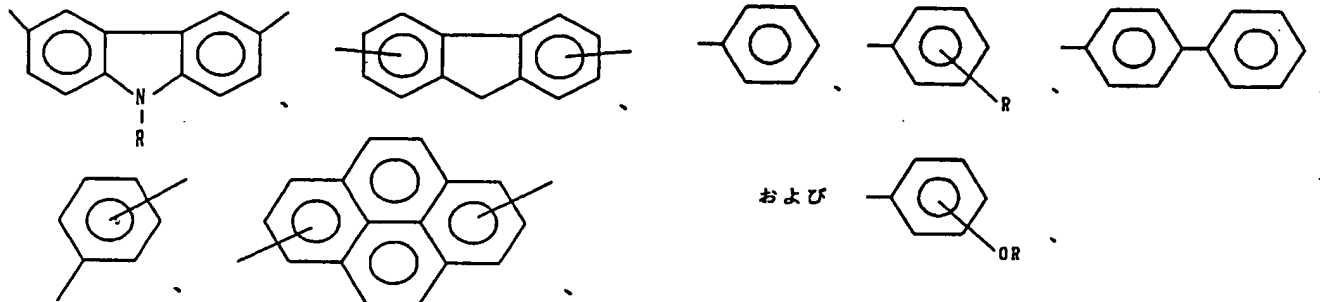
Arは



からなる群より選ばれ、

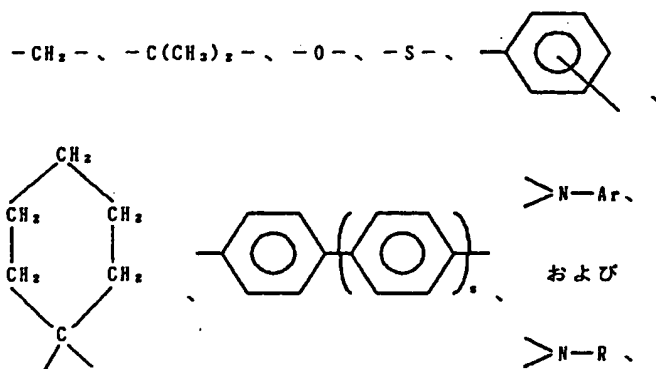
Rは  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、および  $-\text{C}_4\text{H}_9$  からなる群より選ばれ、

Ar'は



からなる群より選ばれ、

X は



からなる群より選ばれ、

S は 0、1 または 2 であり、

X' は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、および  $-\text{C}_4\text{H}_9$  からなる群より選ばれる)

で示されるアリールアミン化合物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は一般にアリールアミン化合物、さらに詳しくは、高分子ターシャリアリールアミン化合物およびそのような高分子ターシャリアリールアミン化合物を用いた電子写真像形成部材および方法に関する。

#### (従来の技術)

電子写真技術においては、伝導性層上に光導電性絶縁層を含む電子写真プレートを先ず該光導電性絶縁層の表面を均一に静電させることによって像形成させる。次いでプレートを光のような活性化用の電磁線照射像に露光し、これにより非照射領域の静電潜像を残しながら光導電性絶縁層の照射領域の電荷を選択的に消散させる。次いで、この静電潜像は微分割検電トナー粒子を導電性絶縁層表面に付着させることによって現像し可視像とすることができる。得られる可視トナー像は紙のような適当な受け入れ部材に転写できる。この像形成法は再使用可能な光導電性絶縁層によって

多数回繰返し得る。

さらに進歩したものとして、より高速の電子写真複写機、デュプリケーターおよびプリンターが開発され、像品質の劣下がサイクル操作中に生じていた。さらにまた、高速で操作する複雑な高性能複写装置は感光体上での狭い操作限界を包含する厳しい条件を有している。例えば、多くの最近の光導電性像形成部材において見いだされる数多くの層は高度に可撓性で隣接層に良好に付着しかつ狭い操作限界内で予期どおりの電気特性を示して多数回のサイクルに亘って優れたトナー像を形成しなければならない。また、極めて限られたスペースに押し込められた感光体ベルト装置用の小直径支持ロールを用いるコンパクトな像形成装置においては長使用寿命の可撓性感光体が商業的に大いに求められている。小直径支持ロールはコピー紙のビーム強度を用いてトナー像転写後の感光体ベルト表面からコピー紙を自動的にはぎ取る簡単な信頼できるコピー紙はぎ取り装置においても大いに望ましいものである。しかしながら、小直

径、例えば、約 0.75 インチ (19 mm) 以下の直径を有するロールは感光体ベルトの機械的性能基準の限界値を一時的な感光体ベルト材料の欠陥が可撓性感光体ベルトの緊発的イベントとなるような高レベルまで引き上げている。

電子写真像形成装置でベルトとして使用されている多層型感光体の 1 つのタイプは基体、伝導性層、電荷ブロッキング層、電荷助起層、および電荷移送層を含む。電荷移送層は多くの場合高分子フィルム形成性バインダー中に分散または溶解させた活性化用小分子を含む。一般に、移送層内の高分子フィルム形成性バインダーはそれ自体電気的に不活性であり活性化用分子を含有したときに電気的に活性となる。“電気的に活性”なる表現はその材料が電荷助起層中の材料からの光助起電荷キャリアの注入を支持し得かつこれら電荷キャリアの移送を電気的活性層を通して行い活性層上の表面電荷を放電し得ることを意味する。多層型の感光体はまた抗カール裏打ち層、接着層、およびオーバーコーティング層のような追加のも

含み得る。優れたトナー像は乾燥現像剤粉末（トナー）によって現像する多層型ベルト感光体によっても得ることができるけれども、これらの感光体は液体现像系で用いたとき不安定になることが判っている。これらの感光体は液体现像剤インク中で普通に使用される有機、キャリアー液、イソパラフィン系炭化水素例えばアイソパール（Isopar）との接触によって生じるクラッキング、グレージング、活性化化合物の結晶化、活性化用化合物の相分離および活性化用化合物の抽出を受け、これらは感光体の機械的一体性および電気的性質を著しく劣下させる。さらに詳細には、液体现像剤の有機キャリアー液は電荷移送層中で典型的に使用されるアリアルアミン含有化合物のような活性化用小分子を浸出させる傾向を有する。このクラスの物質の代表的なものには、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-（1, 1'-ビフェニル）-4, 4'-ジアミン；ビス-（4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル）-フェニルメタン；2, 5-ビス-（4-

-ジメチルアミノフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール；1-フェニル-3-（4'-ジエチルアミノステリル）-5-（4'-ジエチルアミノフェニル）-ピラゾリン；1, 1-ビス-〔4-（ジ-N, N'-p-メチルフェニル）-アミノフェニル〕-シクロヘキサン；4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-1, 1'-ジフェニルヒドラゾン；1, 1-ジフェニル-2（p-N, N'-ジフェニルアミノフェニル）-エチレン；N-エチルカルバゾール-3-カルボキシアルデヒド-1-メチル-1-フェニルヒドラゾンがある。浸出は上述のアリアルアミン化合物のような活性化用化合物の感光体表面上への結晶化および引き続いてのアリアルアミンの液体现像剤インク中への移行をもたらす。さらに、インクビヒクル代表的にはC<sub>10</sub>~C<sub>14</sub>分岐炭化水素類は感光体表面にクラックおよびグレーズの形成を誘発する。これらの作用はコピー欠陥および感光体寿命の短縮をもたらす。感光体の劣下はそれ自体で増大した背景および完全な物理的感光体欠陥が生ずる前

の他の複写欠陥として表われる。

活性化用小分子の浸出はまたベルトを非使用時にベルト支持ロール上に留め置いた場合の溶媒/応力クラッキングに対する移送層の感受性を増大させる。ある種のキャリアー液はまた移送層中のアリアルアミン化合物およびその上述した誘導体のような活性化用小分子の相分離を特に高温度のアリアルアミン化合物が移送層バインダー中に存在する場合に促進する。活性化用小分子の相分離もまた感光体の電気的および機械的性質を悪変させる。高分子フィルム形成性バインダー中に分散または溶解させた活性化用小分子を含有する電荷移送層を用いる硬質の円筒状多層型感光体においては、屈曲は通常生じないけれども、電気的劣下は液体现像剤による現像中に同様に生ずる。これら感光体の液体现像剤による十分な劣下は使用の8時間以内で起り、そのため、感光体を幾分低品質の像形成目的においてさえも適さないものとしている。

高分子をもって調製された電荷移送コンプレッ

クスを含む感光体が開発されている。例えば、ポリビニルカルバゾールから調製された電荷移送コンプレックスは米国特許第4,047,948号、第4,346,158号および第4,388,392号に開示されている。ポリビニルカルバゾール層を用いる感光体は、現在の感光体必要条件に照したとき、電気的および機械的性質の両方において比較的貧弱な静電複写性能を示している。ジ第2級アミンとジオドアリアル化合物の縮合により調製した高分子アリアルアミン分子は1981年8月26日に公開され、1984年5月16日に公告されたヨーロッパ特許公報第34,425号に開示されている。これらのポリマーは極端にもろくまた極めて物理的劣下を受けやすいフィルムを形成するので、その可撓性ベルト形状での使用は困難である。即ち、液体现像剤系に露出する多層型ベルト感光体を用いる進歩した像形成システムにおいては、クラッキングおよびグレーズがベルトサイクル操作中の臨界的電荷移送層中で生じている。サイクル操作中の電荷移送層中に発現するクラッ

クはコピー品質に悪影響を及ぼす複写上り欠陥として示すことができる。さらにまた、感光体中のクラックはクリーニング工程において除去できないトナー粒子を捕獲し、このトナー粒子はその後の複写物中の背景に転写し得る。しかも、クラック領域はブレードクリーニング装置と接触したときはがれ(離層)を受け、かくして電子写真製品設計の融通性を制限する。

ポリカーボネートのような各種の樹脂中に分散または溶解させた小分子アリアルアミン化合物を含む電荷移送層を有する感光体は当該技術において公知である。同様に、ペンダントアリアルアミンを有するポリビニルカルバゾール、ポリメタクリレートのような分子を含有する高分子アリアルアミンを使用した感光体も公知である。さらに、ジ第2級アミンとジイオドアリアル化合物との縮合ポリマーも従来技術において記載されている。カナダ特許第1,171,431号(1981年8月26日に公開され、1984年5月16日に公告されたヨーロッパ特許出願第34,425号に相応

する)には、ジ第2級アミンとジイオドアリアル化合物との縮合ポリマーが例えば実施例IXとXに開示されている。

ストルカ等の“ホールトランスポートインポリマーズオブアロマティックアミン-コンティニグメタクリレート (Hole Transport in Polymers of Aromatic Amine-Containing Methacrylates)、ジャーナルオブポリマーサイエンス (Journal of Polymer Science): ポリマーケミストリーエディション (Polymer Chemistry Edition)、Vol.21、969 (1983)”には、正孔移送が高分子量アリアルアミン置換ポリメタクリレート中で開示されている。モノマーの合成、その重合、およびこれらポリマーの一般的性質も記載されている。

1977年10月4日付でストルカ等に付与された米国特許第4,052,205号には、移送層中にポリ-N-ビニルカルバゾールのような各種の活性ポリマーを含む感光性像形成部材が開示されている(例えば、第5欄45行~第6欄27行)。活性ポリマーの誘導体はヒドロキシ置換し得る

(例えば、第5欄、62~65行)。

1981年5月5日付でストルカ等に付与された米国特許第4,265,990号には、小分子アリアルアミンとポリカーボネート樹脂バインダーを含む移送層が開示されている。

1983年11月15日付でゴトウ等に付与された米国特許第4,415,641号には、カルバゾール誘導体を含む電子写真感光性要素が開示されている(第3欄1~14行参照)。R<sub>1</sub>はヒドロキシ基を表わし得る。

1986年5月13日付でストルカ等に付与された米国特許第4,588,666号には、テトラフェニルビフェニルジアミンのアルコキシ誘導体を含む正孔移送分子が開示されている(第3欄33~66行参照)。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はメトキシを包含するアルコキシ基を示す。ポリビニルカルバゾール、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリヒドロキシエーテルのような樹脂を正孔移送用分子のバインダーとして使用できる。

1977年9月13日付でA. M. ホーガンに付与された米国特許第4,047,948号にはポリビニルカルバゾールを含み得る層を含む感光体が開示されている。移送層中の小分子アリアルアミン活性化用化合物の使用も開示されている。好ましい小分子樹脂バインダーはポリカーボネート樹脂である。

1982年8月24日付でベイ等に付与された米国特許第4,346,158号にはポリビニルカルバゾールを含み得る感光体が開示されている。移送層中の小分子アリアルアミン活性化用化合物の使用も開示されている。好ましい小分子樹脂バインダーはポリカーボネート樹脂である。

1987年6月14日付でカトウ等に付与された米国特許第4,388,392号には、ポリビニルカルバゾールを含み得る感光体が開示されている。電荷移送層中の電子供与性高分子光導電体中に混入させた電子供与性多環式芳香族炭化水素の使用も開示されている。

1981年6月16日付でベイ等に付与された



米国特許第4,273,846号には、ポリカーボネート樹脂材料とアリールアミンとを含む像形成部材が開示されている(第2欄21~34行の一般式参照)。ポリ-N-ビニルカルバゾールは励起層中で使用できる。

1974年10月9日付でツチャ等に付与された米国特許第3,844,781号には、ヒドロキシル、アミノおよびアルコキシ基のような置換基を含む種々の光導電性物質が開示されている。

1975年6月17日付でナガシマ等に付与された米国特許第3,890,146号には、ヒドロキシル、アミノおよびアルコキシ基のような置換基を含む種々の光導電性物質が開示されている。

1986年5月13日付でジョネスに付与された米国特許第4,588,667号には、基体、チタン金属層、シロキサンプロッキング層、接着層、電荷励起バインダー層、および電荷移送層とを有する多層型像形成部材を包含するオーバーコーティング型電子写真像形成部材が開示されている。移送層はポリカーボネート樹脂のような樹脂パイ

ンダー中に約25~約75重量%のアリールアミン移送物質を含み得る。

〔発明が解決しようとする課題〕

即ち、クラッキング、クレージング、はがれ、軟質化、膨潤、活性化合物の結晶化、活性化合物の相分離および活性化合物の浸出に対する改良された抵抗性を有する多層型感光体が求められている。インク適応性条件以外にも、電荷移送層中の活性化合物はまた電荷保持に対する高抵抗性、急速放電に対する高正孔移動性、および長寿命における機械的強じん性も有しなければならない。

従って、本発明の1つの目的は上述の欠点を克服する改良された高分子ターシャリーアリールアミン化合物およびこの高分子化合物を含む感光性部材を提供することである。

本発明の別の目的は液体インクキャリア液によって誘起されるクラッキングおよびクレージングに対するより大きい抵抗性を示す改良された電子写真部材を提供することである。

本発明のさらに別の目的は小直径ロールの周り

をベルトタイプ形状で機械的にサイクル操作するときにクラッキングおよびクレージングに対してより大きい抵抗性を示す改良された電子写真部材を提供することである。

本発明のさらに別の目的は液体现像中の成分浸出に対する改良された抵抗性を示す光導電性像形成部材を提供することである。

本発明のさらに別の目的は液体现像中の成分結晶化に対する改良された抵抗性を示す光導電性像形成部材を提供することである。

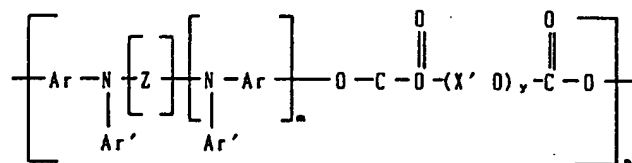
本発明のさらに別の目的はサイクル操作中に安定な電気的性質を保持する電子写真像形成部材を提供することである。

本発明のさらに別の目的はブレードクリーニング装置に供したとき摩耗に耐える改良された電子写真部材を提供することである。

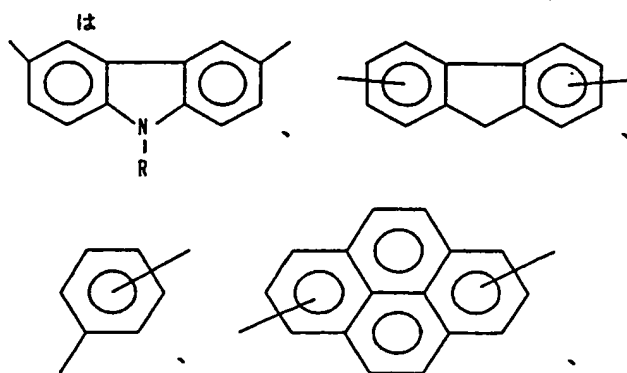
本発明のさらに別の目的は液体インクキャリア液にさらしたとき軟質化および膨潤に対する抵抗性を示す改良された光導電性像形成部材を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記および他の目的は、本発明によれば、次式で示される高分子アリールアミン化合物を提供することによって達成される：

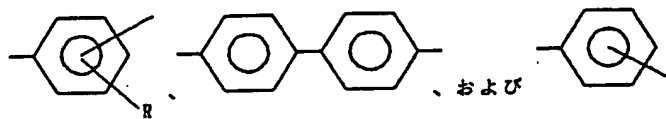


(式中、nは約5~約5,000の間にあり、mは0又は1であり、yは1、2又は3であり、Z

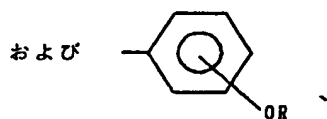
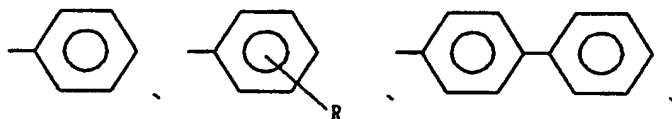


および  $-\text{Ar}-(\text{X})_n-\text{Ar}-$

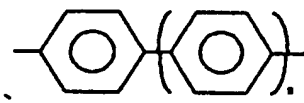
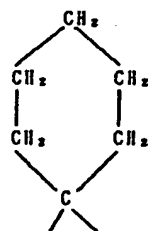
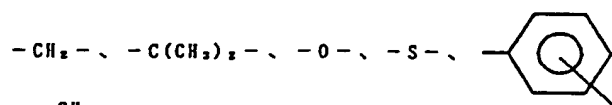
からなる群より選ばれ、 $n$  は 0 または 1 であり、  
Ar は



からなる群から選ばれ、R は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、および  $-\text{C}_4\text{H}_9$  からなる群より選ばれ Ar' は



からなる群より選ばれ、X は



$>\text{N}-\text{Ar}$ 、

および

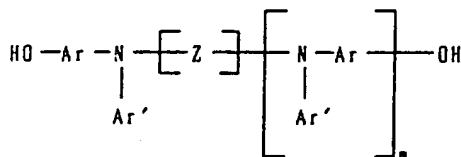
$>\text{N}-\text{R}$ 、

からなる群から選ばれ、S は 0、1 または 2 であり、X' は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、および  $-\text{C}_4\text{H}_9$  からなる群より選ばれる。) )

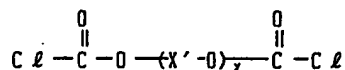
本発明の高分子アリアルアミン化合物は、電導性表面を有する基体、電荷ブロッキング層、電荷助起層および正孔移送層とを含む電子写真像形成部材において使用し、少なくとも上記の電荷助起層または電荷移送層が本発明の上記高分子アリアルアミン化合物を含む。

本発明の電子写真像形成部材は任意の適当な電子写真像形成法において使用できる。

一般に、本発明の高分子アリアルアミン化合物は、次式：



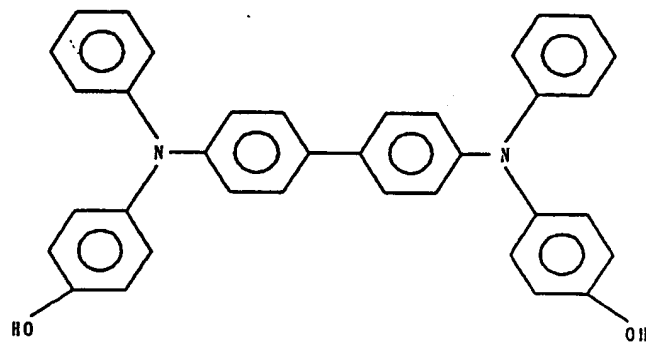
(式中、 $m = 0, 1$  であり、Ar、Ar' および Z は前述したとおりである) を式：

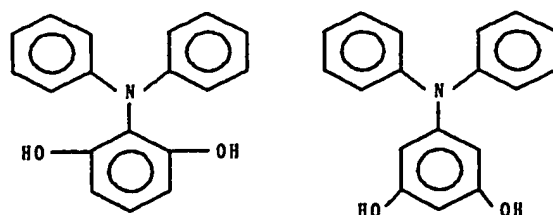
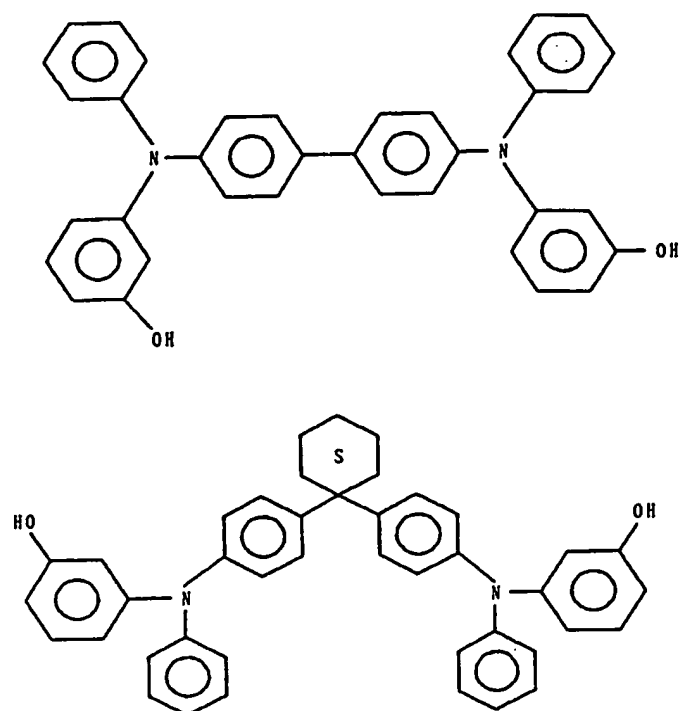


(式中、 $y$  は前述したとおりであり、X' は 2 ~ 10 個の炭素原子を含有するアルキレンおよびイソアルキレン基からなる群より選ばれる) で示される共反応物グリコールビスクロロホル

レート化合物と反応させることによって調製できる。

上記のヒドロキシアリアルアミン式で示される化合物はアルコキシアリアルアミンを加水分解することによって調製できる。アルコキシアリアルアミンを調製する典型的な方法はストルカ等の米国特許第4,588,666号の実施例1に開示されており、その記載はすべて参考として本明細書に引用する。ヒドロキシアリアルアミン化合物の上記式で示される典型的な化合物には次の如きものがある：

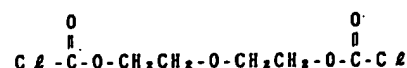




グリコールクロロホルメート化合物の上記式で示される典型的な化合物には次の如きものがある。



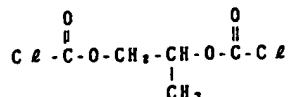
(エチレングリコールビスクロロホルメート)



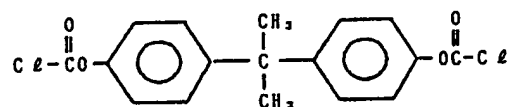
(ジエチレングリコールクロロホルメート)



(トリエチレングリコールビスクロロホルメート)



(プロピレングリコールビスクロロホルメート)



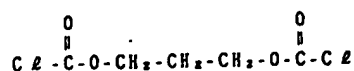
(ビスフェノール-A-ビスクロロホルメート)



(1, 6-ブタンジオールビスクロロホルメート)



(1, 4-ブタンジオールビスクロロホルメート)

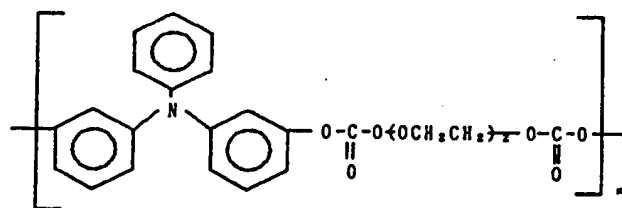
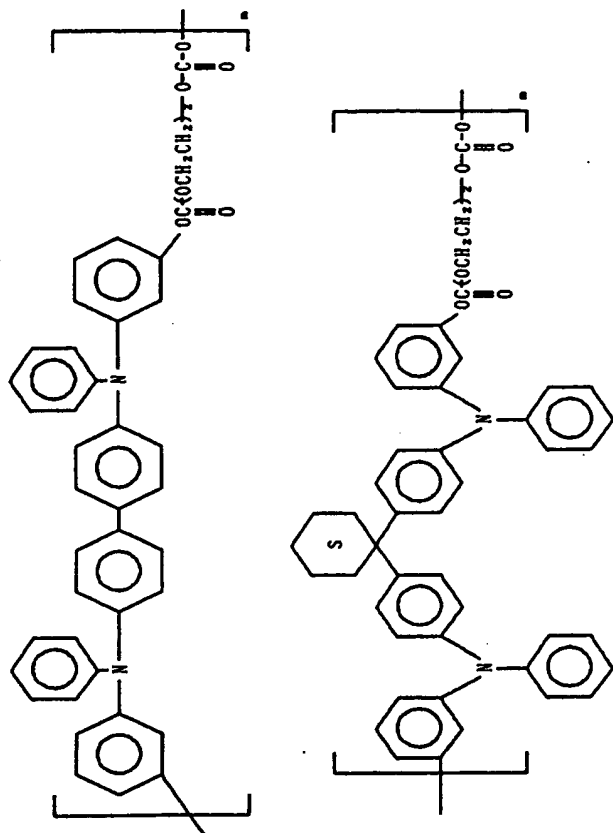


(1, 3-プロパンジオールビスクロロホルメート)

任意の適当な溶媒を各反応物を溶解するのに使用できる。典型的な溶媒には、テトラヒドロフラン塩化メチレン等がある。満足できる収率は約-20℃〜約60℃の反応温度によって達成できる。使用する反応温度は、ある程度、使用する特定の反応物に依存し、ジヒドロキシアールアミンの温度感受性によって制限される。反応温度は加熱用マントル、放射加熱ランプ、油浴等の任意の適当な方法によって維持し得る。

反応時間は反応温度と使用する反応物による。即ち、短い反応時間は高温度を用いたときである。一般に、反応時間の増大は重合度を増大させる。満足できる結果は昇温下で約20〜約60分間の反応時間で達成されている。実施目的においては、十分な重合度は反応生成物層が粘稠になる時間によって達成される。

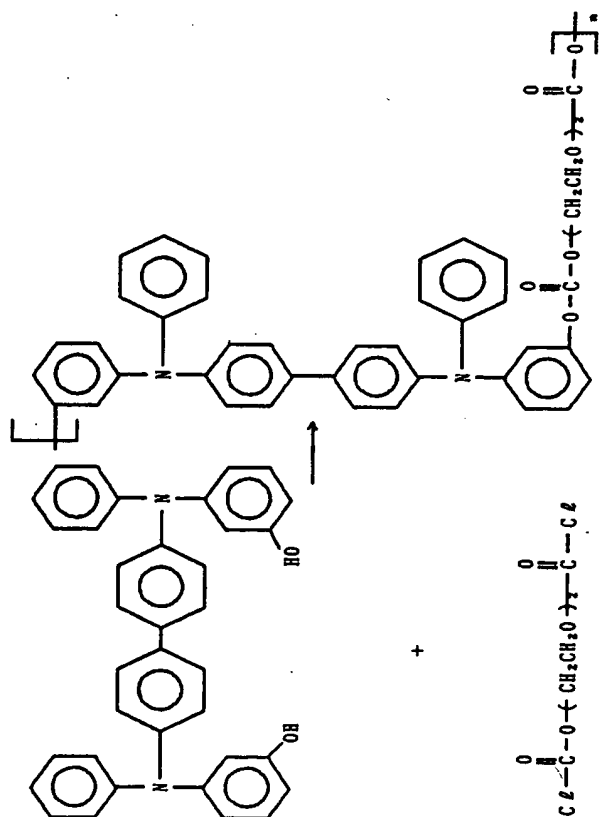
十分な反応生成物が調製されたかどうかは溶液粘度の増大をモニターすることによって容易に決定し得る。本発明の典型的な高分子アールアミン化合物には、例えば、



がある。

本発明の好ましい高分子アリアルアミンは約 5,000 ~ 約 750,000 の分子量を有し、より好ましくは約 50,000 ~ 約 500,000 の分子量を有する。

以下は好ましい特定のグリコールクロロホルレート化合物と特定のジヒドロシアリアルアミン化合物との間の具体的反応を示す：



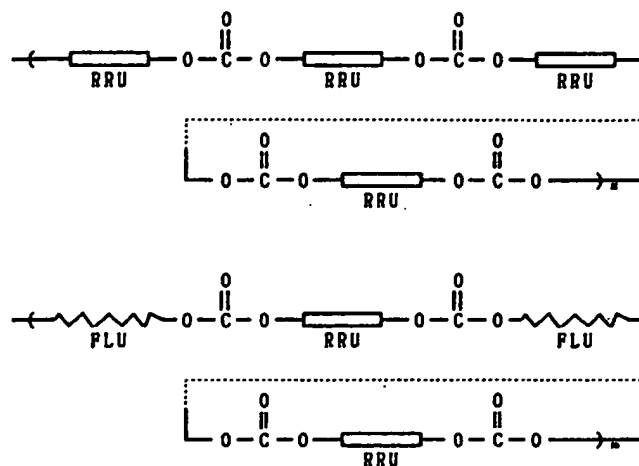
(式中、n の値は約 10 ~ 約 1000 である)

このポリマーはシクロヘキサン中 10 重量%ポリマー濃度で粘稠溶液を形成し、従って、得られた物質が高分子量縮合ポリマーであることを示した。多層型光導電性装置は、このポリマーから、このポリマーの塩化メチレン溶液を 0.5 μm 厚蒸着無定形セレン層を有するアルミニウム基体に適用することによって作製した。次いで、付着電荷移送層は 15 μm 厚に乾燥させた。この光導電体を負電位にコロナ帯電させ、その後 4330 Å 波長の単色光源によって放電させた。この感光体装置は低暗減衰、高易動性および低残留電荷を示した。

本発明のポリマーのアミノアリアル移送性部分はむしろ硬質ユニット、例えば、テトラフェニルベンジジンである。高分子構造体中に導入したとき、このユニットは硬質ロッド (RRU) とみなされ得る。縮合ポリマーにおいては、硬質ロッド構造体は可撓性の低減、接着性の減少およびクラック傾向をもたらす。これを一部約合すのが双極

子-双極子相互作用の存在（この場合、カルボネートユニットの会合した双極子）に基づく殆どどの縮合ポリマーにおける固有の凝集性である。本発明のクラスのポリマーは可撓性ユニット（FLU）を有して柔らかさを低減し得られたポリマーの他の機械的性質を改善している。本発明の電荷移送ポリマー中の可撓性ユニット（FLU）は前述の一般式で示されるグリコールクロロホルメート化合物である。ジエチレングリコールクロロホルメートおよびトリエチレングリコールビスクロロホルメートにおいては、エーテルユニットの存在はこのユニットが結合回転に対して最小の妨害性を有するので実質度合の可撓性を与える。次の各構造は通常のポリカーボネート構造と本発明のポリマーのポリエーテル/ポリカーボネートとを具体的に示し比較するものである。アミノフェノール部分の硬質ロードユニット（RRU）は矩形で示し、ビスクロロホルメート（例えば、エチレングリコールビスクロロホルメート、ジエチレングリコールホルメートおよびトリエチレングリコールビス

クロロホルメート）から誘導された可撓性ユニット（FRU）は弾性体（スプリング）として示している。



（式中、 $z$  および  $m$  は約 10 ～ 約 1,000 である）

即ち、本発明のポリマーの可撓性ユニット（FLU）は硬質ロードユニット（RRU）を有するポリマーに比較して柔らかさを減少させ引っ張

り強度のような他の機械的性質を改善する。

本発明の光導電性像形成部材は電導性表面を有する基体を用意し、この電導性表面上に電荷ブロッキング層を適用し、このブロッキング層上に電荷励起層を適用し、そしてこの電荷励起層上に電荷移送層を適用することによって作製できる。必要ならば、電荷移送層を電導性表面に適用してもよいし、電荷励起層をその後電荷移送層に適用してもよい。本発明の高分子アリアルアミンは少なくとも電荷励起層かあるいは電荷移送層中に存在する。本発明の光導電性像形成部材を液体现像系で用いる場合には、本発明の高分子アリアルアミンは像形成部材の少なくとも最外層中に存在することが好ましい。

基体は不透明または実質的に透明であり得、所定の機械的性質を有する多くの適当な材料を含み得る。従って、基体は無機または有機化合物のような電気的に非伝導性または伝導性の層を含み得る。電気的に非伝導性の材料としては、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレ

タン等を包含するこの目的において公知の種々の材料を用い得る。電気絶縁性または電導性基体は可撓質または硬質であり得、任意の多くの形状、例えば、円筒状、シート、スクロール、エンドレス可撓性ベルト等の形状を有し得る。好ましいのは、基体はエンドレス可撓性ベルトの形であり、マイラー（E. I. デュポン社より入手できる）またはメリネックス（ICI社より入手できる）として商業的に入手できる公知の二軸配向ポリエステルを含む。

基体層の厚さは経済性を含む多くの要因による、即ち、可撓性ベルト用の層は、最終光導電性装置に悪影響を与えない限り、例えば 200  $\mu\text{m}$  以上の実質的厚さまたは 50  $\mu\text{m}$  以下の最小厚さを有し得る。1つの可撓性ベルトの態様においては、この基体層の厚さは、小直径ロール例えば 12 mm 直径ロールの周りでサイクル操作するときの最適可撓性および伸縮性のために、約 65 ～ 約 150  $\mu\text{m}$  好ましくは約 75 ～ 約 125  $\mu\text{m}$  の範囲である。基体表面はコーティング前にクリーニングし

て付着コーティングのより大きい接着を促進させることが好ましい。クリーニングは基体層表面をプラズマ放電、イオンボンバート等に露出することによって行い得る。

電導性層は光導電性部材に所望される光透過性および可撓性によって実質的に広い範囲に亘って厚さにおいて変化し得る。従って、可撓性の感光性像形成装置が望まれる場合には、電導性層の厚さは、電導性、可撓性および光透過性の最適組合せにおいて、約20～約750オングストローム単位好ましくは約50～約200オングストローム単位であり得る。電導性層は、例えば、基体上に真空蒸着法のような任意の適当なコーティング技術によって形成された電導性金属層であり得る典型的な金属にはアルミニウム、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、バナジウムとハフニウム、チタン、ニッケル、ステンレススチール、クロム、タングステン、モリブデン等がある。必要ならば、適当な金属の合金も付着させ得る。典型的な金属合金はジルコニウム、ニオブ、タンタル、バナジ

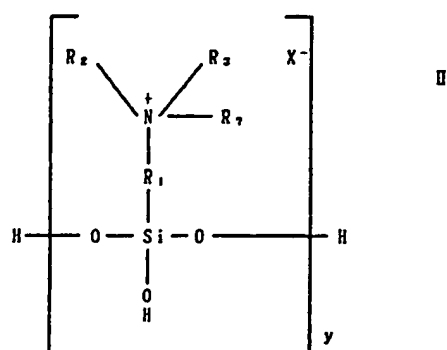
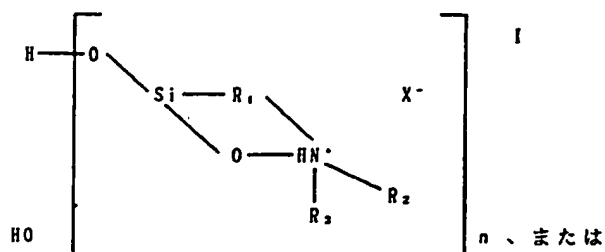
ウムおよびハフニウム、チタン、ニッケル、ステンレススチール、クロム、タングステン、モリブデン等およびこれらの混合物のような2種以上の金属を含み得る。金属層を形成するのに用いる方法に関係なく、金属酸化物の薄層が、空気にさらしたとき、殆んどの金属の外表面上で生成する。即ち、金属層を覆う他の層が“連続”層として特徴付けられる場合には、これらの上部連続層は、実際には、酸化性金属層の外表面上に生成している金属酸化物薄層と接触しているものとする。一般に、後の消去露光のためには、少なくとも約15%の電導層光透過性が望ましい。電導性層は金属に限定されない。電導性層の他の例には約4000～約7000オングストロームの波長を有する光用の透明層としての電導性インジウム錫酸化物の組合せまたは不透明電導性層としてのプラスチックバインダー中に分散させた電導性カーボンブラックがある。

金属層の付着後、正孔ブロッキング層を該金属層に適用できる。一般には、正帯電型感光体用の

電子ブロッキング層は正孔を感光体の像形成表面から電導性層に向かって移行させる。隣接の光導電性層と電導性下層間で正孔に対する電子バリア層を形成し得る任意の適当なブロッキング層を使用できる。ブロッキング層は有機または無機であってもよく任意の適当な方法により付着させ得る。例えば、ブロッキング層が溶媒に可溶であるならば、溶液として適用でき、溶媒はその後乾燥によるような任意の通常の方法で除去できる。典型的なブロッキング層にはオルガノ金属塩を含むポリビニルブチラール、オルガノシラン、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ピロキシリン塩化ビニリデン樹脂等がある。他のブロッキング層材料には、米国特許第4,338,387号、第4,286,033号および第4,291,110号に記載されているようなトリメトキシシリプロピレンジアミン、加水分解トリメトキシシリプロピルエチレンジアミン、N-ベーター（アミノエチル）ガンマー-アミノ-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピル4-アミノベンゼンス

ルホニル、ジ（ドデシルベンゼンスルホニル）チタネート、イソプロピルジ（4-アミノベンゾイル）イソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（N,N-ジメチル-エチルアミノ）チタネート、チタニウム-4-アミノベンゼンスルホネートオキシアセテート、チタニウム4-アミノベンゾエートイソステアレートオキシアセテート、 $(H_2N(CH_2)_4)_3CH_3Si(OCH_3)_2$ 、（ガンマーアミノブチル）メチルジエトキシシラン、および $[H_2N(CH_2)_3]_3CH_3Si(OCH_3)_2$ 、（ガンマーアミノプロピル）メチルジエトキシシランのような窒素含有シラン類または窒素含有チタン化合物がある。米国特許第4,338,387号、第4,286,033号および第4,291,110号の記載はすべて本明細書に引用する。好ましいブロッキング層は加水分解シランと金属基平面層の酸化表面間の反応生成物を含む。酸化表面は殆んどの金属基平面の外表面上に付着後の空気への露出により固着的に生成するものである。この組合せは低RHでの電気的安定性を向上させる。加水分解シランは次式また

はその混合物を有する：



(式中、R<sub>1</sub> は 1 ~ 20 個の炭素原子を有するア

ルキリデン基であり、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、個々に、H、1～3個の炭素原子を有する低級アルキル基およびフェニル基からなる群より選ばれ、Xは酸または酸塩のアニオンであり、nは1、2、3または4であり、yは1、2、3または4である)

微形成部材は、好ましくは、金属電導性アノード層の金属酸化物層上にpH約4～約10の加水分解アミノシランの水溶液のコーティングを付着させ、反応生成物層を乾燥させてシロキサンフィルムを形成し、本発明の接着層を適用し、その後光励起層および正孔移送層のような電気作動層を上記シロキサンフィルムに適用することによって作製する。

ブロッキング層は連続でかつ約  $0.5 \mu m$  以下の厚さを有すべきである。それより厚い層は望ましくない高残留電圧をもたらし得るからである。約  $0.005 \mu m \sim$  約  $0.3 \mu m$  ( $50 \sim 3000$  オングストローム) のブロッキング層が露光段階後の電荷中和を容易にし最適電気性能が得られるので

好ましい。金属酸化物層においては、約 0.03 ~ 約 0.06  $\mu\text{m}$  の厚さが最適の電気的挙動のために好ましい。最適の結果はシロキサンプロッキング層によって得られる。ブロッキング層はスプレー法、ディップコーティング法、引き延ばし棒コーティング法、グラビアコーティング法、シルクスクリーニング法、エアナイフコーティング法、リバースロールコーティング法、真空蒸着、化学処理法等の任意の適当な通常の方法によって適用できる。この層を得るのに好都合なのは、ブロッキング層を好ましくは稀溶液の形で適用し、溶媒をコーティング付着後真空、加熱等の通常の方法により除去することである。一般には、約 0.05 : 100 ~ 約 0.5 : 100 のブロッキング層物質と溶媒の重量比がスプレーコーティングを満足させる。このシロキサコーティングは L.A.

Teuscherの米国特許第4,464,450号に記載されており、該米国特許の記載はすべて本明細書に引用する。

必要に応じて、任意の適当な接着層を上記正孔

ブロッッキング層に適用できる。典型的な接着層には、バイテル (Vitel) PE-100、バイテル PE-200、バイテル PE-200D および バイテル PE-222 (いずれもグッドイヤータイヤアンドラバー社より入手できる) のようなポリエステル樹脂; ポリビニルブチラール; およびデュボン

49,000 ポリエステル等がある。接着層を用いるときには、接着層は連続であるべきでかつ好ましくは約200~約900 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは約400~約700 $\mu\text{m}$ の乾燥厚を有する。任意の適当な溶媒または溶媒混合物を用いて接着層物質のコーティング溶液を調製できる。典型的な溶媒にはテトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン、シクロヘキサン、およびこれらの混合物等がある。一般には、グラビアコーティング法により約900オングストロームまたはそれ以下の連続接着層厚を達成するためには、固形分濃度は樹脂と溶媒とのコーティング混合物の総重量基準で約2~約5重量%である。しかしながら、任意の他の適当な通常の方法を用いて接着層コーティン

グ混合物を混合しその後電荷ブロッキング層に適用できる。典型的な適用方法にはスプレー法、ディップコーティング法、ロールコーティング法およびワイヤー巻き棒コーティング法等がある。付着コーティングの乾燥はオープン乾燥法、赤外線照射乾燥法、風乾法等の任意の適当な通常の方法により行い得る。

任意の適当な光励起層をブロッキング層または中間層（使用した場合の）に適用でき、次いでこの光励起層を前述したような連続正孔移送層でオーバーコーティングすることができる。光励起層の例には、無定形セレン、三方晶セレン、およびセレン-テルル、セレン-テルル-ひ素、セレン-ひ素およびこれらの混合物からなる群より選ばれたセレン合金のような無機光導電性粒子；および米国特許第3,357,989号に記載されているX形の無金属フタロシアニン、バナジルフタロシアニンおよび銅フタロシアニンのような金属フタロシアニンのような各種フタロシアニン顔料、デュボン社より商品名モナストラル (Monastral) レ

ッド、モナストラルバイオレットおよびモナストラルレッドYとして入手できるキナグリドン類、ジプロモアントアンスロン顔料の商品名であるバットオレンジ1およびバットオレンジ3、ベンズイミダゾールベリレン、米国特許第3,442,781号に記載置換2,4-ジアミノ-トリアジン類、アライドケミカル社より商品名インドファーストダブルスカーレット、インドファーストバイオレットレーキBおよびインドファーストオレンジとして入手できる多核芳香族キノン類等を包含する有機光導電性粒子であってフィルム形成性高分子バインダー中に分散させたものである。セレン、セレン合金、ベンズイミダゾールおよびこれらの混合物は連続の均質光励起層として形成できる。ベンズイミダゾールベリレン化合物は周知であり、例えば米国特許第4,587,189号に記載されており、その記載はすべて参考として本明細書に参考として引用する。複数光励起層物質は光導電性層が光励起層の性質を向上または低減させる場合に使用できる。このタイプの形状の例は米国特許

第4,415,639号に記載されており、該米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する。当該技術で公知の他の適当な光励起物質ももし必要ならば使用できる。バナジルフタロシアニン、無金属フタロシアニン、ベンズイミダゾールベリレン、無定形セレン、三方晶セレン、およびセレン-テルル、セレン-テルル-ひ素およびセレン-ひ素のようなセレン合金等、並びにこれらの混合物のような光導電性物質を含む粒子または層を含む電荷励起バインダー層がその白色光に対する感度故に特に好ましい。バナジルフタロシアニン、無金属フタロシアニンおよびテルル合金はまたこれら物質が赤外線に対して感応性である追加の利点を与えることから好ましい。

例えば、米国特許第3,121,006号に記載されているものを包含する多くの不活性樹脂物質を光励起バインダー層で使用できる（該米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する）。典型的な有機樹脂バインダーにはポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、

ポリスチレン、ポリアリールエーテル、ポリアリールスルホン、ポリブタジエン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリメチルペンテン、ポリフェニルスルファイド、ポリ酢酸ビニル、ポリシロキサン、ポリアクリレート、ポリビニルアセタール、アミノ樹脂、フェニレンオキサイド樹脂、テレフタル酸樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリスチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、アクリレートコポリマー、アルキッド樹脂、セルロース系フィルム形成剤、ポリ（アミド-イミド）、スチレン-ブタジエンコポリマー、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、酢酸ビニル-塩化ビニリデンコポリマー、スチレンアルキッド樹脂等の熱可塑性および熱硬化性樹脂がある。これらのポリマーはブロック、ランダムまたは交互コポリマーであり得る。

活性キャリアー移送樹脂も光励起層中のバインダーとして使用できる。これらの樹脂はキャリア



— 励起顔料粒子の濃度が低くキャリアー励起層の厚さが約  $0.7 \mu\text{m}$  より実質的に大きい場合に特に有用である。バインダーとして普通使用される活性樹脂はポリビニルカルバゾールであり、その機能は励起層内に捕捉されたキャリアーを移送することである。

本発明の電氣的に活性な高分子アミンは励起層中で上記のポリビニルカルバゾールバインダーまたは他の任意の活性または不活性バインダーと置き替えて使用できる。

励起層中で用いる活性樹脂の1部またはすべてを本発明の電気活性高分子アリアルアミンで置き換えることができる。

光励起化合物即ち顔料は樹脂バインダー中に種々の量で存在するが、一般には、約5～約90容量%の光励起顔料を約10～約90容量%の樹脂バインダー中に分散させ、より好ましいのは約20～約30容量%の光励起顔料を約70～約80容量%の樹脂バインダー中に分散させる。1つの実施態様においては、約8容量%の光励起顔料を約

92容量%の樹脂バインダー中に分散させる。

光励起層が樹脂バインダーを含まない実施態様においては、光励起層は任意の適当な良く知られた均質光励起物質を含み得る。典型的な均質光励起物質には無定形セレン、セレンーテルル、セレンーテルルーひ素およびセレンーひ素のようなセレン合金のような無機光導電性化合物；およびバナジルフタロシアニン、クロリンジウムフタロシアニン、クロルアルミニウムフタロシアニン等の有機顔料がある。

光導電性化合物および／または顔料と樹脂バインダー物質とを含む光励起層は約0.1～約5.0  $\mu\text{m}$  の厚さ範囲にあり、好ましくは約0.3～約3  $\mu\text{m}$  の厚さを有する。光励起層厚はバインダー含有量に相関する。高バインダー含有組成物は一般に光励起用に厚目の層を必要とする。上記範囲外の厚さも本発明の目的が達成される限りにおいて使用できる。

活性電荷移送層は電荷励起層からの光励起正孔の注入を支持しかつこれら正孔の移送層を通して

の移送を可能にして表面電荷を選択的に放電できる本発明高分子アリアルアミンを含む。光励起層が電導性層と活性電荷移送層にはさまれているときには、移送層は正孔を移送するように作用するばかりでなく光導電性層を摩耗または化学侵食から保護し従って電子写真像形成部材の操作寿命を延長する。電荷移送層はゼログラフィーで使用できる波長例えば4000～9000オングストロームの波長に露光させたとき無視し得る放電を示さなければならない。従って、電荷移送層は感光体を使用すべき領域の照射に対して実質的に透明である。即ち、活性電荷移送層は励起層からの光励起正孔の注入を支持する実質的に非光導電性の物質である。活性移送層は露光をこの活性層を通して行ったとき通常透明であり照射光の殆んどが効率的な光励起を行うために下層の電荷キャリアー励起体層によって利用されるのを確実にする。透明基体と共に使用する場合には、像形成露光は基体を通して行いすべての光が基体を通る。この場合、活性移送物質は使用波長領域で透過性であ

る必要はない。本発明の励起層を組合せた電荷移送層は移送層上の静電荷が照射光の不存在下では伝導しない程度に絶縁体である。

移送層中で使用する不活性バインダー中の正孔移送用小分子を含む移送材料の1部またはすべてを高分子アリアルアミンフィルム形成性物質を含む前記本発明の活性物質によって置き換えてもよい。高分子アリアルアミン化合物中の置換基はいずれもNO<sub>2</sub>基、CN基等の電子吸引基

(electron withdrawing group) を含むべきでない。正孔移送小分子—不活性バインダー組成物は100%の本発明の高分子アリアルアミン化合物で完全に置き換えることができる。

任意の適当な溶媒を用いて移送層物質を下地層に適用できる。典型的な溶媒には塩化メチレン、トルエン、テトラヒドロフラン等がある。塩化メチレンがすべての成分を適切に溶解したその低沸点故に電荷移送層コーティング混合物の特に望ましい成分がある。

本発明の多層感光体の2つの電気作動層の1つ

に用いる特に好ましい移送層は約50～約100重量%のポリ〔N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(3-ヒドロキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン〕ジエチレングリコールビスカーボネートおよび約0～約50重量%のビスフェノール-A-ポリカーボネートを含む。

任意の適当な通常の方法を用いて電荷移送層コーティング混合物を混合しその後下地層例えば電荷励起層に適用することができる。典型的な適用方法にはスプレー法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ワイヤー巻き棒コーティング法等がある。付着したコーティングの乾燥はオープン乾燥法、赤外線照射乾燥法、風乾法等の任意の適当な通常の方法によって行い得る。

一般に、正孔移送層の厚さは約5～約100μmであるが、この範囲以外の厚さも使用できる。正孔移送層は正孔移送層上の静電荷が照射の存在下で静電潜像の形成および滞留を妨げる程の十分な速度で伝導しない程度に絶縁性であるべきであ

る。一般には、正孔移送層対電荷励起層の厚さの比は好ましくは2:1～200:1に維持し、ある場合には400:1程大きく維持する。

例えば、フィルム形成性バインダー中に分散させた伝導性粒子を含む通常の基ストリップのような他の層も電導性表面、ブロッキング層、接着層または電荷励起層と接触させて感光体の一端に適用し得る。

必要ならば、オーバーコート層も適用して耐摩耗性を改良し得る。ある場合には、裏打ちコーティングを感光体の反対面に適用して平坦さおよび/または耐摩耗性を付与し得る。これらのオーバーコーティング層および裏打ちコーティング層は電気絶縁性またはわずかに半電導性である有機ポリマーまたは無機ポリマーを含み得る。

少なくとも励起層または移送層中に電気活性高分子アリアルアミンを含む本発明の電子写真部材は活性化用電磁線照射に像形成的に露光する前に帯電させることを用いる任意の適当な通常の電子写真像形成法において使用し得る。通常の正また

は逆現像法を用いてマーキング材料像を本発明の電子写真像形成部材の像形成表面上に形成できる。即ち、適当な電気バイアスを適用し適当な極性の電荷を有するトナーを使用することによって、トナー像を本発明の電子写真部材の像形成表面上の負帯電領域または放電領域中に形成できる。さらに詳細には、正現像法においては、1つの極性の帯電トナー粒子を像形成表面の反対荷電静電領域に付着させ、逆現像法においては、帯電トナー粒子を像形成表面の放電領域に付着させる。本発明の移送層が光励起層と電導性表面との間にはさまれている場合には、正極性電荷が活性化用電磁線照射への像形成的露光前に通常適用される。本発明の光励起層が移送層と電導性表面の間にはさまれているときには、負極性電荷が活性化用電磁線照射への像形成的露光前に通常適用される。

本発明の電子写真部材はサイクル操作中のクラッキング、クレージング、アリアルアミン化合物の結晶化、アリアルアミン化合物の相分離およびアリアルアミン化合物の浸出に対する大きな抵抗

性を有する。

#### (実施例)

以下、本発明を特定の好ましい実施態様に沿って詳細に説明するが、これらの実施例は単に例示を目的とするものであり本発明をこれら実施例に記載する材料、条件、プロセスパラメーター等に限定するものでないことを理解されたい。すべての部およびパーセントは他に断らない限り重量による。

#### 実施例 1

米国特許第4,588,666号の実施例Iの記載に従って、N, N'-ジ(3-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミンをm-イオドアニソールから合成して90%の収率、m.p. 120～125℃を得た。

#### 実施例 2

N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミンは、例えば、N, N'-ジ

(3-メトキシフェニル)-N, N'-ジフェニル-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミンから、機械的攪拌器およびアルゴンガス入口とを備えた2ℓ三ツ口丸底フラスコ中に137.5gのN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(0.25モル)、223.5gの無水沃化ナトリウム(1.5モル)および500mlの温スルホラン(蒸留したもの)とを導入することによって調製した。フラスコ内容物を120℃に加熱し次いで60℃に冷却した。5mlのD.I.水を滴下しながら加え、次いで190.5mlのトリメチルクロロシラン(1.5モル)を加えた。内容物を6時間リフラックスせしめた。HPLC分析を用いて反応終了時を決定した。フラスコ内容物を1.5ℓの脱イオン水を含む3ℓエーレンマイヤーフラスコ中に注入した。水層をデカンテーションし、暗色油状残留物を500mlのメタノール中に溶解させた。メタノール溶液を2部の400mlヘキサンで抽出してヘキサメチルジシ

ロキサン副生成物を除去した。メタノール溶液を回転蒸発させて溶媒を除去した。残留物を500mlのアセトン中に溶解し次いで1.5ℓの脱イオン水中に沈澱させた。灰白色固形分を濾過し、次いで脱イオン水で洗浄して真空乾燥させた。粗N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミンをマグネチックスターラーと1ℓのトルエンを含む2ℓ丸底フラスコに入れた。50gのフロリシル(フロリシルはFloridin社の登録商標)をフラスコに加え2時間攪拌させた。暗色フロリシルを濾別して薄黄色トルエン溶液を残存させた。トルエンを回転蒸発させて薄黄色粘稠油状物を得た。油状生成物を400mlのアセトンに溶解し、次いで400mlのヘプタンで稀釈して結晶化させた。無色結晶を濾過した。追加の生成物を濾液からアセトンを回転蒸発させることによって得た。収率は85%であり、m.p. 113~117℃であった。

#### 実施例 3

機械的攪拌器およびアルゴンガス入口とを備えた500mlの三ツ口丸底フラスコに26gのN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-ヒドロキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(0.05モル)200mlの乾燥テトラヒドロフラン、および21mlのトリエチルアミンを加えた。40ml乾燥テトラヒドロフラン中の8.4ml(0.15モル)のジエチレングリコールビスクロロホルメートを滴下してからフラスコを水浴で冷却した。トリエチルアミンヒドロクロライドの無色沈澱が殆んど同時に形成した。30分後、添加は終了し、粘稠混合物を15分間攪拌せしめた。10ml乾燥テトラヒドロフラン中の約0.2gフェノールをポリマー混合物に加えて5分間攪拌せしめた。ポリマー溶液を濾過してトリエチルアミンヒドロクロライドを除去した。無色ポリマー溶液をメタノール中に沈澱させ、濾過し乾燥した。収量29g、 $M_w$  310,000であった。

#### 実施例 4

電導性層、バリヤー層、励起層、および移送層を有する感光性部材の作製

約0.5ミクロン厚のエポキシフェノールバリヤー層を3ミル(76.2μm)アルミニウム基体上にディップコーティング法により形成した。次いで、このコーティングアルミニウム基体上に無定形セレンの1ミクロン層を米国特許第2,753,278号および第2,970,906号にBixbyにより開示された方法のような通常の真空蒸着法により真空蒸着させた。

即ち、真空蒸着は10<sup>-6</sup>トールの真空下に行い、真空蒸着中基体は約50℃の温度に維持した。電荷移送層は10mlのテトラヒドロフランに実施例3で得られたポリ(エーテルカーボネート)1.5gを溶解することによって作製した。この混合物の層は無定形セレン層上にバードフィルムアプリケーションターを用いて形成した。コーティングを次いで40℃で18時間真空乾燥して電荷移送物質の22ミクロン厚乾燥層を形成した。得られた

プレートとその光導電性について先ず50ボルト／ミクロンの電場に負コロナ帯電させ、次いで4330Åの波長、2マイクロ秒の持続性および25エルグ／cm<sup>2</sup>の光強度を有する青色光フラッシュに露光することによって試験した。部材は50ボルト以下の極めて低い電位に放電し良好な光導電性を示した。

#### 実施例5

電荷移送層は10mlのシクロヘキサンと1.5gの実施例3のポリ(エーテルカーボネート)を溶解することによって作製した。この混合物の層はアルミニウム基体上に付着させた0.2μAs<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>層上にバードフィルムアプリーケーターを用いて形成させた。次いで、コーティングを100℃で1時間真空乾燥させて上記電荷移送物質の22ミクロン厚乾燥層を形成させた。得られたプレートを、その光導電性について、先ず50ボルト／ミクロンの電場に負コロナ帯電させ、4330Åの波長、2マイクロ秒の持続性および25エルグ／cm<sup>2</sup>の光強度とを有する青色光フラッシュに露光させるこ

とによって試験した。部材は50ボルト以下の極めて低い電位に放電して良好な光導電性を示した。次いで、部材をスキナー中で電荷-露光および消去サイクルのサイクル操作に供したところ、20,000サイクルの本質的連続操作においてさえも安定であることが判った。

#### 第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 63/62

識別記号

NQA

庁内整理番号

6904-4J

⑥発明者

ウィリアム ダブリュ  
ー リンバーク

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14526 ペンフィールド  
ド クリアヴィュー ドライヴ 66